

dc\_13\_10

**Rétegszerkezetű és mezopórusos katalizátorok alkalmazása  
szerves kémiai reakciókban**

**MTA doktori értekezés tézisei**

**Mastalir Ágnes**

Szegedi Tudományegyetem  
Szerves Kémiai Tanszék

2010

## 1. Bevezetés, célkitűzés

A szerves intermedierek előállítására általánosan alkalmazott, jelentős katalitikus aktivitással és szelektivitással rendelkező homogén fémkomplexek működési mechanizmusa a reakciók többségében jól meghatározható. A fémkomplexek jelentős része azonban levegőre érzékeny, ezért felhasználásuk gyakran inert atmoszférát és speciális reakciókörülményeket igényel. További hátrányuk, hogy a reakcióelegyből nehezen távolíthatók el, ezért gyakorlati célokra kevésbé alkalmazhatók. Ezzel szemben a heterogén fémkatalizátorok levegőn általában stabilak, könnyen kezelhetők, és a reakcióelegyből kiszűrhetők, amely nagymértékben megkönnyíti laboratóriumi és ipari felhasználásukat. A legkedvezőbb hatású katalizátorok mindkét csoport előnyös tulajdonságaival rendelkeznek.

A heterogenizált fémkatalizátorok szintézisének ismert módszere a fémkomplexek hordozón történő rögzítése. A hordozó jelenléte egyrészt kiküszöböli a homogén fémkomplexeknél felmerülő gyakorlati nehézségeket, másrészt szabályozza a reaktánsok közötti fizikai-kémiai kölcsönhatásokat, és ezáltal megnövelheti a katalizátor szelektivitását.

A szerves vegyületek katalitikus reakcióiban általában termékelegy képződik, ezért a katalizátorok hatékonyságát aktivitásukon kívül szelektivitásuk is alapvetően meghatározza. Ennek megfelelően a fokozott hatékonyságú katalizátorok kifejlesztésére irányuló kutatások elsődleges célja, hogy a katalitikus reakció főterméke lehetőleg 100%-os szelektivitással képződjön.

Az értekezésben bemutatott kutatómunka célkitűzését a fentiek figyelembevételével, valamint a Szegedi Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszékén a szerves katalízis témakörében folytatott sikeres kutatások eredményeinek ismeretében alakítottuk ki. Tanszékünkön több, mint két évtizede foglalkozunk rétegszerkezetű, rétegek közti fémtartalommal rendelkező graphimetek szerkezetének és katalitikus tulajdonságainak tanulmányozásával. Ezen témakörben közölt tudományos eredményeink ismeretében a katalizátor-hordozóként felhasznált rétegszerkezetű anyagok körét az SZTE Kolloidkémiai Tanszékén régóta alkalmazott és széleskörűen jellemzett kationos anyagásványokra, anionos kettős hidroxidokra, továbbá a grafit-oxidra is kiterjesztettük. A fentiekén kívül hordozóként mezopórusos anyagokat is felhasználtunk. Kísérleti munkánk alapvető célja az volt, hogy kibővítsük a rétegszerkezetű és mezopórusos hordozók katalitikus alkalmazásainak körét.

Katalitikus vizsgálataink céljára olyan heterogén fémkatalizátorokat használtunk fel, amelyek szerves vegyületeket enyhe körülmények között is magas konverzióval képesek terméké alakítani, emellett jelentős szelektivitással, lehetőleg alakszelektivitással is rendelkeznek. Megvizsgáltuk a katalizátorok szerkezetét és aktív fémtartalmuk elrendeződését, tulajdonságaikat pedig szerves vegyületek átalakulásaiban, elsősorban alkének és alkinszármazékok hidrogénezési reakcióiban tanulmányoztuk.

## 2. Katalizátorok, katalitikus reakciók, vizsgálati módszerek

### 2.1. Katalizátorok

A vizsgált katalizátorok egy részét az SZTE Szerves Kémiai Tanszékén állítottuk elő. A rétegszerkezetű kationos agyagásványok és anionos kettős hidroxidok előállítását tudományos együttműködés keretében az SZTE Kolloidkémiai Tanszékén végezték. Néhány további katalizátor szintézise külföldi kutatóintézetekben, kutatópartnereink közreműködésével történt.

Rétegszerkezetű hordozóként kationos agyagásványokat, anionos kettős hidroxidokat, valamint grafitot és grafit-oxidot; mezopórusos hordozóként MCM-41-et alkalmaztunk.

#### 2.1.1. Kationos agyagásvány alapú katalizátorok

Az organofil Pd-montmorillonit katalizátorok előállítása az SZTE Kolloidkémiai Tanszékén történt. A Pd-montmorillonit katalizátorokat (Pd-M1, Pd-M2) tetradecil-ammónium-bromid ( $C_{14}TAB$ ) kationos tenzid és  $Pd(acac)_2$  prekursor felhasználásával; a szabályozott méretű nanorészecskéket tartalmazó mintákat (Pd-M3, Pd-M4, Pd-M5) hasonló módon,  $K_2PdCl_4$  prekursorból állították elő.

Királis módosító jelenlétében,  $H_2PtCl_6$  prekursor felhasználásával Pt-nanorészecskéket szintetizáltunk montmorillonit és Optigel agyagásványban (Pt-M, Pt-O). A prekursor redukcióját etanolban,  $NaBH_4$  redukálószerrel végeztük.

A királis módosítót tartalmazó Pt-bentonit minták (Pt-B1, Pt-B2) előállítási módszere az egyes szintézislépések sorrendjében különbözött. Prekursoraként  $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$  vegyületet alkalmaztunk. A Pt/B1 redukcióját a királis módosítóval történő ioncsere előtt, a Pt/B2 mintáét pedig azt követően végeztük el. Összehasonlítás céljára királis módosítót nem tartalmazó Pt-bentonit (Pt/B0) mintát alkalmaztunk.

A dodecil-metil-efedrinium-montmorillonit (DME-M) agyagásvány organokomplex előállítását az SZTE Kolloidkémiai Tanszékén, az (1*R*,2*S*)-(-)-*N*-dodecil-*N*-metilefedrinium-bromid (DMEB) királis kationos tenzid montmorilloniton történő immobilizálásával végezték.

#### 2.1.2. Anionos kettős hidroxid alapú katalizátorok

A Pd-hidrotalcit katalizátorok (Pd-HT1, Pd-HT2) szintézise az SZTE Kolloidkémiai Tanszékén történt, hidrotalcit-nitrát ( $HTNO_3$ ) hordozó,  $Pd(acac)_2$  prekursor és nátrium-dodecilszulfát ( $Na^+DS^-$ ) anionos tenzid felhasználásával. A Pd-HT minták katalitikus tulajdonságait a kereskedelmi forgalomban hozzáférhető hordozós Pd katalizátorokéval ( $Pd/\gamma-Al_2O_3$ , Pd/C) hasonlítottuk össze.

Hidrotalcitokat alkalmaztunk egy Süd Chemie gyártmányú  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  (CZA) katalizátor módosítására. Katalitikus vizsgálatok céljára a 20-25 mesh szemcseméretű frakciót használtuk fel. A hidrotalcit-nitrát ( $HTNO_3$ ) és a hidrotalcit-klorid (HTCl) felhasználásával kapott anyagok (CZA-HTN, CZA-HTCl) tulajdonságait az eredeti CZA mintáéval és bór-nitriddel hígított változatáéval (CZA-BN) hasonlítottuk össze.

### 2.1.3. Grafit alapú katalizátorok

A Pd-grafit katalizátorokat nemzetközi együttműködés keretében, Kropfmühl grafitlemezekből,  $\text{PdCl}_2$  prekursorból,  $\text{Cl}_2$  gáz jelenlétében, leforrasztott ampullában készítettük. A keverék hevítésének hatására  $\text{PdCl}_2$ -grafit rétegvegyület képződött. A prekursor redukcióját átáramlásos reaktorban, hidrogénáramban végeztük. A katalitikus vizsgálatok céljára választott minták (PdG1, PdG2, PdG3) redukciója különböző hőmérsékleten (623 K, 673 K, 873 K) történt.

### 2.1.4. Grafit-oxid alapú katalizátorok

A Pd/grafit-oxid katalizátorok előállítását az SZTE Kolloidkémiai Tanszékén, kationos tenzid alkalmazásával, ill. kationcserével végeztük.

Az előbbi módszer esetében  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  prekuzort és  $\text{C}_{14}\text{TAB}$  kationos tenzidet alkalmaztunk. A prekursor  $\text{NaBH}_4$ -del végzett redukciójának hatására Pd szol keletkezett. Az utóbbi és a grafit-oxid között végbemenő kationcsere következtében redukált Pd részecskéket tartalmazó hidrofób Pd/GO minta képződött.

Az utóbbi módszer esetében a kationcserére alkalmazott  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  vizes oldatát keverés közben a grafit-oxid szuszpenzióhoz csepegtettük. A prekursor redukcióját átáramlásos reaktorban, hidrogénáramban végeztük, amely hidrofíl Pd/GO<sub>i</sub> minta képződéséhez vezetett.

Összehasonlító mérések céljára 1% Pd/C és 1% Pd/graphimet kereskedelmi katalizátorokat alkalmaztunk.

### 2.1.5. Mezopórusos katalizátorok

Pd-MCM-41 katalizátorokat (Pd-MCM-1, Pd-MCM-2) állítottunk elő olyan módszerrel, amely az MCM-41 vázat és a Pd részecskéket egyidejűleg hozta létre. A  $\text{PdCl}_2$  prekursor ammóniás oldatához  $\text{C}_{16}\text{TAB}$  kationos tenzidet, majd tetraetil-ortoszilikátot (TEOS) adtunk. Az elegy kevertetése, mosása és szárítása után az anyagot  $\text{N}_2$  atmoszférában hevítettük. A prekursor redukcióját sztatikus hidrogénben végeztük.

Pd-MCM-41 katalizátorokat (Pd-MCM-3, Pd-MCM-4) szintetizáltunk olyan módon, hogy az MCM-41 váz kialakítását és a fémrészecskék stabilizálását azonos kationos tenziddel ( $\text{C}_{14}\text{TAB}$ ) végeztük. A módszer első változata szerint a  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  prekursor redukcióját követően képződött Pd szolhoz  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  oldatot adtunk. A második változat szerint a  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  oldatot közvetlenül a prekursorból képződött micellás rendszerhez adtuk, majd a komplexet redukáltuk. Az anyagok hidrotermális kezelését követően a tenzidet Soxhlet extrakcióval eltávolítottuk.

Pt-MCM-41 mintát állítottunk elő  $\text{C}_{14}\text{TAB}$  és  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  prekursor felhasználásával. A kapott Pt szolhoz  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  oldatot csepegtettünk, majd elvégeztük a prekursor redukcióját, az anyag hidrotermális kezelését és a templát eltávolítását.

Összehasonlító vizsgálatok céljára  $\text{PdCl}_2$  prekursorból Pd/ $\text{SiO}_2$  és Pd/Cabosil katalizátorokat állítottunk elő. Az előbbit MCM-41 hordozóból,  $\text{NaBH}_4$ -del végzett redukcióval, az utóbbit Cabosil hordozóból impregnálással, hidrogénáramban történő redukcióval készítettük.

## 2.2. Vizsgálati módszerek

A katalizátorok fémtartalmát induktív csatolású plazma atomemissziós spektroszkópia (ICP-AES) segítségével határoztuk meg. A méréseket az anyagok feltárása után Jobin Yvon 24 ICP-AES spektrométerrel végeztük. A minták fémtartalmát az emissziós intenzitásokból kalibrációs görbe segítségével határoztuk meg.

A röntgendiffrakciós vizsgálatokat Philips röntgendiffraktométerrel,  $\text{CuK}\alpha$  sugárzás alkalmazásával végeztük (40 kV, 35 mA,  $\lambda=0.154$  nm). A minták  $d_L$  bázislaptávolságának értékét az elsőrendű (001) Bragg reflexiók alapján, PW 1877 program segítségével határoztuk meg.

Az elektronmikroszkópos felvételeket Megaview II digitális kamerával és  $\text{LaB}_6$  katóddal felszerelt Philips CM-10 transzmissziós elektronmikroszkóppal, 100 kV gyorsító feszültség alkalmazásával készítettük. A mintákat etanolos szuszpenzióját Formvar borítású rézlemezre cseppentettük, majd az oldószert elpárologtattuk. Az átlagos részecskeméretet ( $d$ ) a  $\Sigma n_i d_i / \Sigma n_i$ , a diszperzitást ( $D$ ) a  $D=0.885/d$  összefüggés alapján számítottuk.

A  $\text{H}_2$  szorpciós vizsgálatokat Micromeritics Gemini 2375 automatizált gázszorpciós berendezéssel végeztük. A mintákat 67 kPa  $\text{H}_2$ -ben, 373 K hőmérsékleten, 1 óráig kezeltük elő, majd 413 K-en leszívattuk. A mérések kivitelezése 313 K-en, a hidrogénnyomás fokozatos növelésével történt. A  $\text{H}_2$  szorpciós izotermákból a nulla nyomásra extrapolált H/Pd arányok alapján határoztuk meg a Pd részecskék diszperzitását. Tanulmányoztuk a Pd tömbfázisában végbemenő  $\text{H}_2$ -abszorpciót, a  $\beta$ -hidridfázis képződését is.

A katalizátorok fajlagos felületét  $\text{N}_2$  szorpcióval, Vacprep 061 kigázosítóval felszerelt Micromeritics 2375 BET készülékkel, 77 K-en határoztuk meg. Az anyagok előkezelését 13 Pa nyomáson, 393 K-en, 12 óráig végeztük. A fajlagos felületek értékét a BET egyenletből számítottuk, az átlagos pórusméretet az adszorpciós izotermák deszorpciós ágából, a BJH módszer alapján határoztuk meg.

Az anyagok teljes széntartalmát Euroglass TOC 1200 berendezéssel, 309 K-en határoztuk meg. A minták  $\text{Na}^+$  tartalmát sósavval történő feltárás után, PFP 7 lángfotométerrel, ismert koncentrációjú NaCl oldatsorozattal készített kalibrációs egyenes alapján állapítottuk meg.

Az infravörös spektroszkópai vizsgálatokat DTGS detektorral felszerelt Bio-rad Digilab Division FTS-65A/896 spektrométerrel, 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  tartományban, 4  $\text{cm}^{-1}$  optikai felbontással végeztük. A mintákat Nujol szuszpenzió formájában vizsgáltuk, a Nujol spektrumát a mintákéból kivontuk.

## 2.3. Katalitikus reakciók

A Pd-M1 és Pt-M2 katalizátorok aktivitását 1-fenilbut-1-in és 1-fenilpent-1-in, a Pt-M3, Pt-M4 és Pt-M5 mintákat fenilacetilén és okt-4-in folyadékfázisú hidrogénezési reakcióiban tanulmányoztuk.

A Pt-M, Pt-O, Pt-B1 és Pt-B2 mintákat katalizátorként etil-piruvát enantioszelektív hidrogénezési reakciójában alkalmaztuk. Az utóbbiakat ciklohex-2-én-1-on kemoszzelektív hidrogénezési reakciójában is megvizsgáltuk.

A DMEB és a DME-M minták katalitikus tulajdonságait benzaldehid dietil-cinkkel végbemenő enantioszelektív alkilezési reakciójában tanulmányoztuk.

A Pd-HT katalizátorokat fenilacetilén, okt-4-in és 1-fenilpent-1-in folyadékfázisú hidrogénezési reakciójában alkalmaztuk.

A CZA-HTN és CZA-HTCl minták katalitikus tulajdonságait metanol gőzfázisú reformálási reakciójában vizsgáltuk.

A PdG1, PdG2 és PdG3 katalizátorokat but-1-én, *cisz*-pent-2-én és ciklohexén gázfázisú hidrogénezési reakciójában alkalmaztuk.

A Pd/GO és Pd/GO<sub>i</sub> minták aktivitását hex-3-in, okt-4-in és 1-fenilpent-1-in folyadékfázisú hidrogénezési reakcióiban tanulmányoztuk.

A Pd-MCM-1 és Pd-MCM-2 mintákat fenilacetilén, but-3-in-1-ol, okt-4-in és 1-fenilbut-1-in folyadékfázisú hidrogénezési reakciójában vizsgáltuk.

A Pd-MCM-3, Pd-MCM-4 és Pt-MCM-41 katalizátorokat pent-1-in, hex-1-in és hex-3-in folyadékfázisú hidrogénezési reakciójában alkalmaztuk. A Pt-MCM-41 aktivitását hex-1-én, ciklohexén és sztirol átalakulásában is tanulmányoztuk.

A folyadékfázisú hidrogénezési reakciókat automatizált hidrogénező berendezésben, az enantioszelektív alkilezési reakciókat ugyanezen berendezésben, Ar atmoszférában végeztük.

A gázfázisú hidrogénezési reakciókat sztatikus recirkulációs reaktorban, a metanol gőzfázisú reformálási reakcióját háromcsatornás, átáramlásos csőreaktorban vizsgáltuk.

A reakciók termékeinek összetételét gázkromatográfiás analízissel állapítottuk meg.

### 3. Új tudományos eredmények

3.1. Kimutattuk, hogy a hidrofób Pd-montmorillonitok redukált fémtartalma a hordozó külső felületén helyezkedett el. Igazoltuk a Pd-M minták jelentős katalitikus aktivitását és sztereoszelektivitását az 1-fenilbut-1-in hidrogénezési reakciójában. Megállapítottuk, hogy a magasabb fémtartalmú Pd-M minta katalitikus viselkedése a Lindlar katalizátoréhoz hasonló volt.

3.2. A Pd-M katalizátorok alkalmazása során meghatároztuk az 1-fenilpent-1-in hidrogénezésére vonatkozó optimális reakciókörülményeket. Kimutattuk, hogy a hidrofób Pd-M minták duzzadó- és dezaggregálódó képessége katalitikus tulajdonságaikat jelentősen befolyásolta. A katalizátorok nagymértékű *cisz* sztereoszelektivitását alacsony fémtartalmukra és az 1-2 nm méretű Pd részecskék előfordulásának jelentős gyakoriságára vezettük vissza. Megállapítottuk, hogy a Pd-M minták *cisz* sztereoszelektivitása a Lindlar katalizátoréval összemérhető, aktivitása pedig az utóbbiánál lényegesen magasabb volt.

3.3. Igazoltuk az azonos fémtartalmú Pd-montmorillonitok katalitikus aktivitását fenilacetilén és okt-4-in folyadékfázisú hidrogénezési reakciójában. Megállapítottuk, hogy a Pd diszperzítésének növelése a minták katalitikus aktivitását fokozta, az alkén főtermék képződésének szelektivitását azonban nem befolyásolta. Hidrogén kemisorpció vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a Pd tömbfázisában képződő  $\beta$ -hidrid az alkén hidrogénezését nem segítette elő.

3.4. Új szintézismódszert alkalmaztunk nagydiszperzitású Pt részecskék montmorillonit és hektorit rétegszilikátokon, királis módosító jelenlétében történő előállítására. Megállapítottuk, hogy a királis módosító beépült a lamellák rétegeközi terébe, a minták aktív fémtartalma azonban főként a hordozó külső felületén helyezkedett el. Kimutattuk, hogy az etil-piruvát enantioszelektív hidrogénezési reakciójában a minták katalitikus tulajdonságait aktív centrumaik elhelyezkedése alapvetően meghatározta. Igazoltuk, hogy a hektorit katalizátor-hordozóként kedvezően alkalmazható.

3.5. Királis módosítót tartalmazó Pt-bentonit mintákat állítottunk elő, amelyek szintézise során a redukció és az ioncsere lépéseinek sorrendjét felcseréltük. Megállapítottuk, hogy a ciklohex-2-én-1-on kemoszelektív hidrogénezési reakciójában a katalizátorok teljesítménye lényegesen nem különbözött, az etil-piruvát enantioszelektív hidrogénezési reakciójában azonban a nagyobb rétegeközi fémtartalommal rendelkező katalizátor lényegesen aktívabb volt. Kimutattuk, hogy az utóbbi reakció aktív centrumai a hordozó rétegeközi térben helyezkedtek el. Megállapítottuk, hogy a szintézislépések sorrendje a minták fémtartalmának elrendeződését és méreteloszlását, és ezáltal katalitikus teljesítményét alapvetően meghatározta.

3.6. Megvizsgáltuk a montmorillonit hordozón immobilizált DMEB királis kationos tenzid (DME-M) szerkezetét és katalitikus tulajdonságait. Igazoltuk, hogy szerves oldószerben végzett diszpergálás hatására végbement a hordozó duzzadása és dezaggregációja. A benzaldehid dietil-cinkkel végzett alkilezési reakciójára megállapítottuk, hogy azonos reakciókörülmények között az immobilizált DME-M a DMEB-nél aktívabb, de kevésbé enantioszelektív katalizátor volt. Kimutattuk, hogy a katalizátorok mennyiségének, valamint a reakció hőmérsékletének növelése az átalakulást kedvezően befolyásolta.

3.7. Megállapítottuk, hogy a Pd-hidrotalcitok redukált fémtartalmának túlnyomó része a hordozó felületén helyezkedett el. Igazoltuk a minták katalitikus aktivitását és szelektivitását fenilacetilén és okt-4-in hidrogénezési reakciójában és meggyőződünk arról, hogy hatékonyságukat az oldószer jellege is befolyásolta. Kimutattuk, hogy a hordozó interlamelláris terében található Pd részecskék is közreműködtek a katalitikus reakciókban. A reakciósebesség 1-fenilpent-1-in átalakulásában tapasztalt csökkenését szterikus okokra vezettük vissza. Megállapítottuk, hogy belső alkinek hidrogénezési reakciójában a Pd/HT minták sztereoszelektivitása a hagyományos hordozós Pd katalizátorokét jelentősen meghaladta.

3.8. Megvizsgáltuk különböző hidrotalcit módosítók hatását a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor tulajdonságaira vonatkozóan. Kimutattuk, hogy a módosított CZA-HT minták előállítása során az eredeti hidrotalcit fázisok szerkezeti rendezettsége lecsökkent. Megállapítottuk, hogy a módosított katalizátorok metanol gőzfázisú reformálási reakciójában mutatott aktivitását és termikus stabilitását a hidrotalcit interlamelláris terében található anion kémiai minősége alapvetően meghatározta. Igazoltuk a HTNO<sub>3</sub> módosító kedvező hatását, amely a katalizátor aktivitását és a hidrogén képződésének szelektivitását megnövelte, miközben a szén-monoxid melléktermék mennyiségét csökkentette.

3.9. PdCl<sub>2</sub>-grafit rétegvegyületek redukációjával Pd/grafit mintákat állítottunk elő. Igazoltuk, hogy az anyagok fémtartalma a hordozó rétegek közti terében, kvázi-kétdimenziós nanorészecskék formájában fordult elő. Megállapítottuk, hogy a but-1-én és a *cisz*-pent-2-én gázfázisú hidrogénezése a grafit-hordozó rétegek közti terében ment végbe. Kimutattuk, hogy a Pd/grafit vegyületek alakszelektív tulajdonsággal rendelkeztek, 473 K-en történő előkezelésük pedig aktív fémtartalmuk átrendeződése révén jelentős dezaktiválódásukat okozta.

3.10. Katalizátor-hordozóként rétegszerkezetű grafit-oxidot alkalmaztunk. Igazoltuk, hogy a Pd részecskék grafit-oxidba történő beépülése során aggregáció nem ment végbe. Kimutattuk, hogy az organofil Pd/GO belső alkinek hidrogénezési reakcióiban nagymértékben aktív és sztereoszelektív katalizátor volt. Megállapítottuk, hogy a hordozó felületén és rétegek közti terében található Pd részecskék egyaránt résztvettek a katalitikus reakciókban, és a katalizátor alakszelektív tulajdonsággal rendelkezett.

3.11. Kimutattuk, hogy az ioncserélt grafit-oxid rétegek közti terében képződött Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> kationok redukációjának hatására a hordozó felületén és interlamelláris terében egyaránt Pd krisztallitok képződtek. Igazoltuk a minta katalitikus aktivitását és sztereoszelektivitását belső alkinek folyadékfázisú hidrogénezési reakcióiban. Megállapítottuk, hogy a grafit-oxid interlamelláris terében található aktív fémtartalma miatt a minta alakszelektív tulajdonsággal rendelkezett, és aktivitása a hordozós Pd katalizátorokét jelentősen meghaladta.

3.12. Pd-MCM-41 mintákat állítottunk elő Pd nanorészecskék és az MCM-41 váz egyidejű kialakításával. Megállapítottuk, hogy a redukált Pd részecskék képződése az MCM-41 pórusszerkezetét nem változtatta meg. Szerkezeti tulajdonságaik miatt a mintákat MCM-41 hordozós Pd katalizátoroknak tekintettük. Terminális alkinek átalakulásában a kisebb fémtartalmú

Pd-MCM-41 mintát hatékonyabb katalizátornak találtuk. Belső alkinek hidrogénezési reakcióira kimutattuk, hogy a katalizátor diszperzitásának növelése fajlagos aktivitását csökkentette, sztereoszelektivitását azonban lényegesen nem befolyásolta. Megállapítottuk, hogy a minták katalitikus tulajdonságait fémtartalmuk mennyisége és méreteloszlása jelentősen nem befolyásolta.

3.13. Pd-MCM-41 mintákat állítottunk elő olyan módon, hogy az MCM-41 szerkezet kialakítására és a fémrészecskék stabilizálására azonos kationos tenzidet alkalmaztuk. Kimutattuk, hogy a szintézislépések sorrendje a Pd részecskék elhelyezkedését és méreteloszlását alapvetően meghatározta. Megállapítottuk, hogy az MCM-41 szerkezet utólagos kialakításával előállított minta főként felületi Pd részecskéket tartalmazott, a mezopórusos hordozó előzetes létrehozása esetén azonban a redukált Pd kristallitok a mezopórusok belsejében helyezkedtek el. A minták katalitikus viselkedésében jelentős különbséget tapasztaltunk: alkinszármazékok hidrogénezési reakcióiban az előbbi minta hordozós Pd katalizátorként viselkedett, és az utóbbinál lényegesen aktívabbnak bizonyult.

3.14. Megvizsgáltuk a Pt-MCM-41 szerkezetét és katalitikus aktivitását folyadékfázisú hidrogénezési reakciókban. Kimutattuk, hogy a redukált Pt nanorészecskék kialakulása a mezopórusos hordozó szerkezeti rendezettségét nem csökkentette, a minta fémtartalmának túlnyomó része pedig a mezopórusok belsejében helyezkedett el. A Pt-MCM-41 katalitikus aktivitását terminális alkinek és hex-1-én hidrogénezési reakciójában lényegesen magasabbnak találtuk, mint gyűrűs és aromás alkének átalakulásában. Meghatároztuk a reaktánsok molekuláris paramétereit. Kimutattuk, hogy a reaktáns molekuláris dimenziójának csökkenése a katalizátor aktivitását megnövelte, s ezáltal igazoltuk a Pt-MCM-41 katalizátor alakszelektív tulajdonságát.

#### 4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

Az értekezés eredményei döntően alapkutatás jellegűek, ezért az eredmények gyakorlati hasznosításának lehetőségeit a kutatások jelenlegi szakaszában nem lehet megadni.

Másrészt ismeretes, hogy a szerves kémiai intermedierek és finomvegyszerek ipari előállítása során számos olyan technológiát alkalmaznak, amely heterogén katalizátorok felhasználásán alapul. Az új típusú katalizátorok kifejlesztése és alkalmazása a fenti folyamatok hatékonyságának növelését segíti elő. Ennek megfelelően az általunk tanulmányozott rétegszerkezetű és mezopórusos katalizátorok leghatékonyabb, ill. továbbfejlesztett változatai a későbbiekben ipari folyamatokban is felhasználásra kerülhetnek.



## 5. Az értekezés alapját képező közlemények

1. Z. Király, **Á. Mastalir**, F. Berger, I. Dékány:  
Calorimetric study of sorption of hydrogen by carbon-supported palladium  
*Langmuir* **14**, 1281 (1998).
- 2.. **Á. Mastalir**, Z. Király, I. Dékány, M. Bartók:  
Microcalorimetric investigation of transition metal graphimets in relation  
to their activity in catalytic hydrogenation  
*Colloids Surfaces A* **141**, 397 (1998).
- 3.. **Á. Mastalir**, L. Turi, Z. Király, I. Dékány, M. Bartók:  
Preparation of transition metal and semiconductor nanocrystallites in the interlayer space of  
layer silicates  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **311**, 333 (1998).
4. **Á. Mastalir**, Z. Király, Gy. Szöllösi, M. Bartók:  
Preparation of organophilic Pd-montmorillonite, an efficient catalyst in alkyne  
semihydrogenation  
*J. Catal.* **194**, 146 (2000).
5. **Á. Mastalir**, Z. Király, Gy. Szöllösi, M. Bartók:  
Stereoselective hydrogenation of 1-phenyl-1-pentyne over low-loaded Pd-montmorillonite  
catalysts  
*Appl. Catal. A: Gen.* **213(1)**, 133 (2001).
6. **Á. Mastalir**, J. Walter, F. Notheisz, M. Bartók:  
The catalytic investigation of quasi-two-dimensional palladium particles encapsulated in  
graphite  
*Langmuir* **17**, 3776 (2001).
7. **Á. Mastalir**, Z. Király, J. Walter, F. Notheisz, M. Bartók:  
Shape selective catalysts: quasi-two-dimensional Pd nanoparticles encapsulated in graphite  
*J. Mol. Catal. A: Chem.* **175**, 205 (2001).
8. **Á. Mastalir**, J. Ocskó:  
Catalytic investigation of a novel hydrotalcite-type anionic clay containing highly-dispersed  
palladium particles  
*React. Kinet. Catal. Lett.* **74**, 323 (2001).
9. **Á. Mastalir**, Gy. Szöllösi, Z. Király, Zs. Rázga:  
Preparation and characterization of platinum nanoparticles immobilized in  
dihydrocinchonidine-modified swelling clay minerals  
*Appl. Clay Sci.* **22**, 9 (2002).
10. **Á. Mastalir**, Z. Király:  
Pd nanoparticles in hydrotalcite: mild and highly selective catalysts for alkyne  
semihydrogenation  
*J. Catal.* **220**, 372 (2003).

11. **Á. Mastalir**, Z. Király, F. Berger:  
Comparative study of size-quantized Pd-montmorillonite catalysts in liquid-phase semihydrogenations of alkynes  
*Appl. Catal. A: Gen.* **269**, 161 (2004).
12. Gy. Szöllősi, **Á. Mastalir**, Z. Király, I. Dékány:  
Preparation of Pt nanoparticles in the presence of a chiral modifier and catalytic applications in chemoselective and asymmetric hydrogenations  
*J. Mater. Chem.* **15**, 2464 (2005).
13. A. Papp, Á. Molnár, **Á. Mastalir**:  
Catalytic investigation of Pd particles supported on MCM-41 for the selective hydrogenations of terminal and internal alkynes  
*Appl. Catal. A: Gen.* **289**, 256 (2005).
14. **Á. Mastalir**, B. Rác, Z. Király, Á. Molnár:  
In situ generation of Pd nanoparticles in MCM-41 and catalytic applications in liquid-phase alkyne hydrogenations  
*J. Mol. Catal. A: Chem.* **264**, 170 (2007).
15. **Á. Mastalir**, Á. Patzkó, B. Frank, R. Schomäcker, T. Ressler, R. Schlögl:  
Steam reforming of methanol over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with hydrotalcites  
*Catal. Commun.* **8**, 1684 (2007).
16. **Á. Mastalir**, B. Rác, Z. Király, G. Tasi, Á. Molnár:  
Preparation of monodispersed Pt nanoparticles in MCM-41, catalytic applications  
*Catal. Commun.* **9**, 762 (2008).
17. **Á. Mastalir**, Z. Király:  
Catalytic investigation of (1R,2S)-(-)-N-dodecyl-N-methylephedrinium bromide immobilized on montmorillonite in the enantioselective alkylation of benzaldehyde with diethylzinc  
*Catal. Commun.* **9**, 1404 (2008).
18. **Á. Mastalir**, Z. Király, M. Benkő, I. Dékány:  
Graphite oxide as a novel host material of catalytically active Pd nanoparticles  
*Catal. Lett.* **124**, 34 (2008).
19. **Á. Mastalir**, Z. Király, Á. Patzkó, I. Dékány, P. L'Argentiere:  
Synthesis and catalytic application of Pd nanoparticles in graphite oxide  
*Carbon* **46**, 1631 (2008).

## 6. Egyéb közlemények

20. M. Bartók, Gy. Szöllösi, **Á. Mastalir**, I. Dékány:  
Hydrogenation reactions on heterogenized Wilkinson complexes  
*J.Mol. Catal. A: Chem.* **139**, 227 (1999).
21. Z. Király, B. Veisz, **Á. Mastalir**, Zs. Rázga, I. Dékány:  
Preparation of an organophilic palladium montmorillonite catalyst in a micellar system  
*Chem. Commun.* 1925 (1999).
22. Gy. Szöllösi, I. Kun, **Á. Mastalir**, M. Bartók, I. Dékány:  
Preparation, characterization and application of platinum catalysts immobilized on clays  
*Solid State Ionics* **141-142**, 273 (2001).
23. Gy. Szöllösi, **Á. Mastalir**, M. Bartók:  
Effect of ion exchange by an organic cation on platinum immobilization on clays  
*React. Kinet. Catal. Lett.* **74**, 241 (2001).
24. Z. Király, B. Veisz, **Á. Mastalir**, Gy. Kőfaragó:  
Preparation of ultrafine palladium particles on cationic and anionic clays, mediated by oppositely charged surfactants. Catalytic probes in hydrogenations  
*Langmuir* **17**, 5381 (2001).
25. **Á. Mastalir**, F. Notheisz, M. Bartók, I. Bertóti, J. Szépvölgyi:  
Investigation of the morphology and the active site distribution of Rh-graphimete  
*Appl. Catal.* **230**, 155 (2002).
26. Z. Király, G. Findenegg, **Á. Mastalir**:  
Chain-length anomaly in the two-dimensional ordering of the cationic surfactants C<sub>n</sub>TAB at the graphite/water interface, revealed by advanced calorimetric methods  
*J. Phys. Chem. B* **107**, 12492 (2003).
27. Z. Király, B. Veisz, **Á. Mastalir**:  
CS<sub>2</sub> poisoning of size-selective cubooctahedral Pd particles in styrene hydrogenation  
*Catal. Lett.* **95**, 57 (2004).
28. R.T.K. Baker, N. Rodriguez, **Á. Mastalir**, U. Wild, R. Schlögl, A. Wootsch, Z. Paál:  
Platinum/graphite nanofiber catalysts of various structure: characterization and catalytic properties  
*J. Phys. Chem. B* **108**(38), 14348 (2004).
29. **Á. Mastalir**, B. Frank, A. Szizybalski, H. Soerijanto, A. Deshpande, M. Niederberger, R. Schomäcker, R. Schlögl, T. Ressler:  
Steam reforming of methanol over Cu/ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> catalysts: a kinetic study  
*J. Catal.* **230**, 464 (2005).
30. Z. Király, G.H. Findenegg, **Á. Mastalir**:  
Adsorption of dodecyltrimethylammonium bromide and sodium bromide on gold studied by liquid chromatography and flow adsorption microcalorimetry  
*Langmuir* **22**, 3207 (2006).

31. Z. Király, **Á. Mastalir**, Á. Császár, H. Demir, D. Üner, G.H. Findenegg:  
Liquid chromatography as a novel method for determination of the dispersion of supported Pd particles  
*J. Catal.* **245**, 265 (2007).
32. A. B. Páhi, Z. Király, D. Varga, **Á. Mastalir**:  
Thermodynamics of micelle formation of the ephedrine-based chiral cationic surfactant DMEB in water, and the intercalation of DMEB in montmorillonite  
*Colloids Surfaces A* **319**, 77 (2008).
33. A.B. Páhi, Z. Király, **Á. Mastalir**, J. Dudás, S. Puskás, Á. Vágó:  
Thermodynamics of the micelle formation of the counterion coupled gemini surfactant bis(4-(2-dodecyl)benzenesulfonate)-jeffamine salt and its dynamic adsorption on sandstone  
*J. Phys. Chem. B* **112**, 15320 (2008).
34. H. Kivrak, **Á. Mastalir**, Z. Király, D. Üner:  
Determination of the dispersion of supported Pt particles by gas-phase and liquid-phase measurements  
*Catal. Commun.* **10(6)**, 1002 (2009).

## 7. Egyebek

### 7.1. Az értekezés témaköréhez kapcsolódó nemzetközi konferencia-előadások

1. **Á. Mastalir**, J. Walter, F. Notheisz, M. Bartók, S. Hara:  
Palladium-graphite intercalation compounds as catalysts in alkene hydrogenation  
Eurocarbon 2000, 1<sup>st</sup> World Conference on Carbon, Berlin, 9-13 July 2000, Abstracts and Programme, Oral Presentations, p. 313-314.
2. B. Veisz, Z. Király, I. Dékány, **Á. Mastalir**:  
Surfactant-mediated synthesis of palladium particles in layer structured materials  
10<sup>th</sup> International Conference on Colloid and Interface Science, Bristol, 23-28 July 2000, O 220, Book of Abstracts, p.149.
3. **Á. Mastalir**, J. Walter, F. Notheisz, M. Bartók, S. Hara:  
The structure and the catalytic activity of quasi two-dimensional palladium nanoparticles encapsulated in graphite  
14<sup>th</sup> International Symposium on the Reactivity of Solids, Budapest, 27-31 August 2000, O 15, Book of Abstracts, p. 25-26.
4. Gy. Szöllösi, I. Kun, **Á. Mastalir**, M. Bartók, I. Dékány:  
Preparation, characterization and application of platinum catalysts immobilized on clays  
14<sup>th</sup> International Symposium on the Reactivity of Solids, Budapest, 27-31 August 2000, O 49, Book of Abstracts, p. 48.
5. **Á. Mastalir**, Z. Király, Gy. Szöllösi, M. Bartók:  
Stereoselective alkyne semihydrogenation over low-loaded Pd-montmorillonite catalysts  
17<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting, Toronto, 3-8 June 2001, Book of Abstracts, O 88.

6. **Á. Mastalir**, J. Walter, F. Notheisz, Z. Király, M. Bartók:  
The application of Pd nanoparticles encapsulated in graphite as shape selective catalysts in alkene hydrogenation  
17<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting, Toronto, 3-8 June 2001, Book of Abstracts, O 91.
7. **Á. Mastalir**, Z. Király, F. Notheisz, F. Berger:  
Microcalorimetric study of hydrogen sorption by palladium-graphimet and palladium/carbon catalysts  
6<sup>th</sup> Pannonian International Symposium on Catalysis, Obergurgl, 11-14 September 2002, Book of Abstracts, O 13.
8. **Á. Mastalir**, Z. Király, B. Veisz:  
Novel Pd-hydrotalcite clays as highly selective catalysts in alkyne semihydrogenation under mild conditions  
18<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting, Cancún, 1-6 June 2003, Technical Program, O 128.
9. A. Papp, **Á. Mastalir**, P. Forgó, Á. Molnár:  
Preparation of novel Pd-MCM catalysts, characterization and application in organic reactions  
19<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting, Philadelphia, 22-27 May 2005, Book of Abstracts, O-247.
10. **Á. Mastalir**, B. Rác, Z. Király, Á. Molnár, I. Dékány:  
In situ generation of Pd nanoparticles in MCM-41  
3<sup>rd</sup> Zsigmondy Colloquium, Berlin, 6-7 April 2006, O 21, Book of Abstracts, p. 37.

## 7.2. Közlemények kongresszusi kiadványban

1. **Á. Mastalir**, Z. Király, T. Szabó, I. Dékány, C. Lederhos, M. Quiroga, D. Liprandi, E. Cagnola, P. L'Argentiére:  
Hidrogenacion selectiva de alquinos no terminales usando nanopartículas de Pd sintetizadas en óxido de grafito como catalizador  
Proceedings of the XVI. Congreso Argentino de Catálisis (XVI. CAC), 3-7 August 2009, Buenos Aires, Libro de Resúmenes.

## 7.3. Előadások külföldi intézetekben

1. **Á. Mastalir**:  
Stereoselective alkyne semihydrogenation over low-loaded Pd-montmorillonite catalysts  
Fritz Haber Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, 2001. július 4.
2. **Á. Mastalir**:  
Novel Pd-hydrotalcite clays as highly selective catalysts in alkyne semihydrogenation  
Technical University of Berlin, Department of Technical Chemistry,  
Berlin, 2004. június 18.

#### 7.4. Előadások hazai tudományos rendezvényeken

1. **Mastalir Á.:**  
Pd-montmorillonit katalizátorok szintézise és jellemzése  
MTA Katalízis Munkabizottság, Szeged, 1999. október 20.
2. **Mastalir Á.:**  
Alkinek sztereoszelektív hidrogénezési reakcióinak tanulmányozása organofil Pd-montmorillonit katalizátorokon  
MTA Katalízis Munkabizottság, Debrecen, 2000. október 26.
3. **Mastalir Á.:**  
Aromás alkinszármazékok sztereoszelektív hidrogénezésének tanulmányozása organofil Pd-montmorillonit katalizátorokon  
Magyar Tudományos Akadémia, Bolyai János Kutatási Ösztöndíjasok Fóruma, 2002. november 7.
4. **Mastalir Á.:**  
Palládium-grafit rétegvegyületek szerkezetének és katalitikus tulajdonságainak vizsgálata  
MTA Katalízis Munkabizottság, Mátraháza, 2002. május 22.
5. **Mastalir Á.:**  
Pd-MCM-41 katalizátorok előállítása és szerkezetvizsgálata  
MTA Katalízis Munkabizottság, Szeged, 2006. október 27.

#### 7.5. Jellemző adatok

Az értekezés alapját képező közlemények összesített impakt faktora: 45.6  
 Az értekezés alapját képező közlemények független hivatkozásainak száma: 192  
 Az értekezés témakörében nemzetközi konferencián bemutatott poszterek száma: 40  
 Összes közlemény száma: 49  
 A közlemények összesített impakt faktora: 112  
 A közlemények független hivatkozásainak száma: 523  
 Összes nemzetközi konferenciaanyag (előadás + poszter) száma: 92